

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 882 692 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

09.12.1998 Patentblatt 1998/50

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C07C 1/20

(21) Anmeldenummer: 98108843.8

(22) Anmeldetag: 15.05.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstattungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 04.06.1997 DE 19723363

(71) Anmelder:

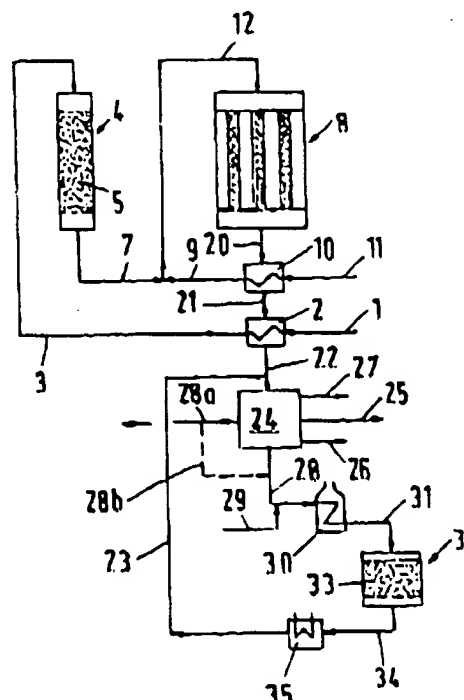
Metallgesellschaft Aktiengesellschaft  
60325 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Hlgman, Christopher  
65824 Schwalbach (DE)
- König, Peter, Dr.  
60439 Frankfurt am Main (DE)
- Möller, Friedrich-Wilhelm, Dr.  
61381 Friedrichsdorf (DE)
- Hoffmann, Hans-Dieter, Dr.  
69199 Boenen (DE)
- Koss, Ulrich  
64291 Darmstadt (DE)

(54) Verfahren zum Erzeugen von Ethylen, Propylen und wahlweise auch Butenlsoneren aus Methanol und/oder Dimethylether

(57) Ein Reaktionsgemisch, das Methanol- und/oder Dimethyletherdampf und Wasserdampf enthält, wird in einem ersten Reaktor an einem ersten formselektiven Katalysator bei Temperaturen im Bereich von 280 bis 570°C und einem Druck im Bereich von 0,1 bis 1 bar umgesetzt. Man erhält ein erstes Produktgemisch, welches man durch eine Trenneinrichtung führt, wobei man ein zweites, Ethylen und Propylen enthaltendes Produktgemisch abzieht und getrennt davon einen an den Benzinkohlenwasserstoffen reichen C<sub>5</sub>+-Strom erhält. Der C<sub>5</sub>+-Strom wird verdampft und mit Wasserdampf gemischt, wobei man ein Gewichtsverhältnis H<sub>2</sub>O:Kohlenwasserstoffe von 0,5:1 bis 3:1 einstellt. Das wasserdampfhaltige Gemisch wird als Eingangsgemisch mit einer Eingangstemperatur von 380 bis 700°C in einen zweiten Reaktor geleitet, der einen zweiten formselektiven Katalysator enthält. Aus dem zweiten Reaktor zieht man ein drittes Produktgemisch ab, dessen summierter Gehalt an Propylen und Butenlsoneren mindestens 50 Gew.-% der olefinischen Bestandteile des dem zweiten Reaktor zugeführten Gemisches beträgt. Das dritte Produktgemisch wird gekühlt und mindestens teilweise in die Trenneinrichtung geführt.



EP 0 882 692 A1

## Beschreibung



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen von niederen Olefinen mit 2 und 3 C-Atomen im Molekül durch Umsetzen eines Methanol- und/oder Dimethyletherdampf und Wasserdampf enthaltenden Reaktionsgemisches in einem ersten Reaktor an einem ersten formselektiven Katalysator bei Temperaturen im Katalysatorbereich von 280 bis 570°C und einem Druck im Katalysatorbereich von 0,1 bis 1 bar, wobei man aus dem ersten Reaktor ein C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine und Benzin-kohlenwasserstoffe (C<sub>5+</sub>) enthaltendes erstes Produktgemisch abzieht, welches gekühlt wird.

Ein solches Verfahren ist aus EP 0 448 000 B1 bekannt. Hierbei erzeugt man im ersten Reaktor, der als Röhrenreaktor ausgestaltet ist, ein Olefingemisch mit mindestens 5 Gew.-% Ethylen, mindestens 35 Gew.-% Propylen und höchstens 30 Gew.-% Butylen, bezogen auf die Gesamtkohlenwasserstoffe. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf wirtschaftliche Weise die Ausbeute an Ethylen und Propylen und wahlweise auch Butenisomeren im Produkt erheblich zu steigern.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe beim eingangs genannten Verfahren dadurch gelöst, daß man das gekühlte erste Produktgemisch durch eine Trenneinrichtung führt und ein zweites, Ethylen und Propylen enthaltendes Produktgemisch abzieht und getrennt davon einen an den Benzin-kohlenwasserstoffen reichen C<sub>5+</sub>-Strom erhält, daß man den C<sub>5+</sub>-Strom verdampft und mit Wasserdampf mischt, wobei man ein Gewichtsverhältnis H<sub>2</sub>O : Kohlenwasserstoffe von 0,5 : 1 bis 3 : 1 einstellt, daß man das wasserdampfhaltige Gemisch mit einer Eingangstemperatur von 380 bis 700°C in einen zweiten Reaktor leitet, der einen zweiten, formselektiven Katalysator enthält, daß man aus dem zweiten Reaktor ein drittes Produktgemisch abzieht, dessen summierter Gehalt an Propylen und Butenisomeren mindestens 50 Gew.-% der olefinischen Bestandteile des dem zweiten Reaktor zugeführten Einsatzgemisches beträgt, und daß man das dritte Produktgemisch kühlt und mindestens teilweise in die Trenneinrichtung führt.

In der Trenneinrichtung kann man wahlweise dafür sorgen, daß das zweite Produktgemisch Butenisomere (C<sub>4</sub>) zusätzlich enthält oder mehr oder weniger frei davon ist. Die separat abgetrennten Butenisomere können einerseits als weiteres Produkt verwertet oder zusammen mit dem C<sub>5+</sub>-Strom weiterbearbeitet werden.

Die Umsetzung im ersten Reaktor, der als Röhrenreaktor ausgestaltet ist, ist ausführlich z. B. in EP 0 448 000 B1 beschrieben. Hierbei geht man von Methanol oder auch Dimethylether aus, wobei das dem Röhrenreaktor zugeführte Reaktionsgemisch üblicherweise ein Gewichtsverhältnis Wasser/Methanol oder Wasser/Methanoläquivalente von 0,1 : 1 bis 1,5 : 1 aufweist. Ein "Methanoläquivalent" entspricht nach der Gleichung

einem halben Mol Dimethylether (DME). Das nach der vorstehenden Gleichung gebildete Wasser wird im zuvor genannten Gewichtsverhältnis im Reaktionsgemisch nicht berücksichtigt. Das Verhältnis zwischen Methanoldampf und Dimethyletherdampf kann in weiten Grenzen variieren, d. h. es können im Extremfall 100% Methanol oder aber 100 % DME zusammen mit Wasserdampf in den Röhrenreaktor geleitet werden. Es kann vorteilhaft sein, Methanol zunächst in einem Vorreaktor an einem sauren Katalysator ganz oder teilweise zu DME umzuwandeln, wodurch die Reaktionswärme bei der Umsetzung im Röhrenreaktor niedriger als bei Verwenden eines hohen Methanolanteils ist.

Anstelle des Röhrenreaktors kann man als ersten Reaktor auch einen Wirbelschicht-Reaktor einsetzen, wobei das Wirbelbett mit Kühlelementen zum Indirekten Kühlen des körnigen ersten Katalysators versehen ist. Das Reaktionsgemisch dient hierbei der Fluidisierung des Katalysators. Die Wirbelschicht kann als stationäre oder zirkulierende Wirbelschicht ausgestaltet sein.

Ein für die Umsetzung im ersten Reaktor geeigneter Zeolith-Katalysator ist ebenfalls in EP 0 448 000 B1 beschrieben. Es handelt sich hierbei um einen Protonen enthaltenden Katalysator vom Pentasil-Typ mit einem Alkaligehalt von weniger als 380 ppm und vorzugsweise weniger als 200 ppm. Dieser Katalysator weist einen ZnO-Gehalt von weniger als 0,1 Gew.-%, einen CdO-Gehalt von weniger als 0,1 Gew.-%, eine BET-Oberfläche von 300 bis 600 m<sup>2</sup>/g und ein Porenvolumen (nach der Quecksilberporosymmetrie bestimmt) von 0,3 bis 0,8 cm<sup>3</sup>/g auf. Vorzugsweise liegt der Druck im Bereich dieses Katalysators bei höchstens 0,9 bar und vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,7 bar. Geeignete Katalysatoren für den ersten Reaktor sind ferner sogenannte SAPO-Katalysatoren, wie sie z. B. in US-A-4524235 und EP-A-0142156 beschrieben sind. SAPO-Katalysatoren sind formselektiv, ihre Hauptbestandteile sind Silicium, Aluminium und Phosphor. Ferner sind Silikalite-Katalysatoren für den ersten Reaktor geeignet, die z. B. in US-A-4061724 beschrieben sind.

Für den zweiten Reaktor sind die oben beschriebenen Zeolith-, SAPO- und Silikalite-Katalysatoren ebenfalls geeignet.

Das aus dem ersten Reaktor kommende Gemisch, das hier als erstes Produktgemisch bezeichnet wird, enthält C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine und daneben vor allem gesättigte Kohlenwasserstoffe (C<sub>5+</sub>) sowie in kleineren Mengen weitere Komponenten wie Aromaten und Naphthene. Zusammen mit dem zurückgeführten dritten Produktgemisch, welches aus dem zweiten Reaktor kommt, führt man das gekühlte erste Produktgemisch durch eine Trenneinrichtung. Die Trenneinrichtung kann in an sich bekannter Weise destillativ, adsorptiv, thermisch oder mittels Membranen arbeiten, auch können diese für die Gastrennung oder die Gas-Flüssigkeits-

Trennung bekannten Verfahrensmaßnahmen kombiniert angewandt werden. Aus der Trenneinrichtung zieht man zunächst ein zweites, Ethylen und Propylen enthaltendes Produktgemisch ab, welches wahlweise auch Butenlsmere enthalten kann.

Die Trenneinrichtung liefert ferner einen an den Benzinkohlenwasserstoffen reichen  $C_{5+}$ -Strom, den man in Dampfform, gemischt mit Wasserdampf, in den zweiten Reaktor leitet. Hierbei sorgt man für ein Gewichtsverhältnis  $H_2O$  : Kohlenwasserstoffe von 0,5 : 1 bis 3 : 1 und eine Temperatur am Eingang des zweiten Reaktors von 380 bis 700°C und vorzugsweise 400 bis 600°C.

Es ist ferner möglich, die Trenneinrichtung so auszugestalten, daß man einen  $C_4$ -Olefine enthaltenden Partialstrom gewinnt, den man als weiteren Produktstrom abzieht oder aber ganz oder teilweise zusammen mit dem  $C_{5+}$ -Strom in den zweiten Reaktor leitet. Dieser Partialstrom kann neben  $C_4$ -Olefinen auch noch einen gewissen Anteil an  $C_3$ -Olefinen und eventuell auch  $C_2$ -Olefinen enthalten.

Der zweite Reaktor enthält z. B. eine Schüttung aus körnigem, formselektivem Zeolith-Katalysator, wobei der Zeolith vom Pentasil-Typ ist und ein Si/Al-Atomverhältnis von 10 : 1 bis 200 : 1 aufweist. Varianten eines solchen Katalysators sind in EP-B-0 369 364 in den Beispielen 1 bis 5 beschrieben. Die Korngrößen des Katalysators liegen üblicherweise im Bereich von 1 bis 8 mm. Für den Zeolith vom Pentasil-Typ ist es wichtig, daß die Primärkristallite des Aluminosilikats eine enge Körnungsverteilung mit Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 0,9 µm haben. Die BET-Oberfläche des Katalysators liegt üblicherweise im Bereich von 300 bis 600 m<sup>2</sup>/g und das Porenvolumen (nach der Quecksilberporosymmetrie) beträgt etwa 0,3 bis 0,8 cm<sup>3</sup>/g. Als Bindemittel zum Zusammenhalten der Primärkristallite wird vorzugsweise Aluminiumoxidhydrat verwendet. Wie bereits erwähnt, können im zweiten Reaktor aber statt dessen auch SAPO- oder Silikalite-Katalysatoren zum Einsatz kommen.

Man arbeitet im zweiten Reaktor bevorzugt bei einem Druck von 0,2 bis 3 bar und zumeist bei 0,6 bis 1,5 bar. Ferner empfiehlt es sich, dafür zu sorgen, daß man dem zweiten Reaktor ein Gemisch zuführt, das möglichst frei von Komponenten ist, die dreifache C-C-Bindungen oder konjugierte Doppelbindungen haben, da sie zu Kohlenstoffablagerungen und so zum vorzeitigen Desaktivieren des Katalysators führen können.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Die Zeichnung zeigt ein Fließschema des Verfahrens.

Methanol wird in der Leitung (1) herangeführt, im Wärmeaustauscher (2) auf Temperaturen von etwa 250 bis 350°C erhitzt und dadurch verdampft. In der Leitung (3) führt man den Methanoldampf zu einem Vorreaktor (4), der eine Schüttung (5) aus einem körnigen Dehydratisierungskatalysator enthält. Als Katalysator kann z. B. Aluminiumoxid verwendet werden, wie es im US-

Patent 4 058 576 beschrieben ist. Im Vorreaktor (4) wird ein Teil des Methanols zu DME und Wasser umgewandelt, das entstehende Gemisch zieht man in der Leitung (7) ab. Durch die Umsetzung im Vorreaktor (4) wird die Wärmeerzeugung im nachfolgenden Röhrenreaktor (8) abgemildert. Deshalb ist der Vorreaktor (4) nicht in allen Fällen erforderlich.

Dem Gemisch der Leitung (7) gibt man durch die Leitung (9) eine dosierte Menge an Wasserdampf zu, der vom Wärmeaustauscher (10) kommt. Kühlwasser zum Erzeugen des Wasserdampfs wird dem Wärmeaustauscher (10) in der Leitung (11) zugeführt. Dem Röhrenreaktor (8) gibt man durch die Leitung (12) ein Gemisch aus Methanol, DME und Wasserdampf auf, dessen Temperatur im Bereich von etwa 250 bis 450°C liegt. Das Gemisch der Leitung (12) weist ein Wasser/Methanoläquivalent-Gewichtsverhältnis von 0,1 : 1 bis 1,5 : 1 und vorzugsweise 0,2 : 1 bis 1 : 1 auf, dabei ist ein Mol DME = 2 Mol Methanoläquivalent. Im Röhrenreaktor (8) ist der Katalysator in zahlreichen Röhren angeordnet, die üblicherweise eine Länge von 1 bis 5 m und einen inneren Durchmesser von 20 bis 50 mm haben. Für die Umsetzung von Methanol und DME zu den gewünschten niederen Olefinen ist einerseits eine gute Kühlung des Katalysators und andererseits ein unteratmosphärischer Druck im Katalysatorbereich von 0,1 bis 0,9 bar und vorzugsweise 0,2 bis 0,7 bar zu empfehlen. Die indirekte Kühlung des Katalysators, der in den Röhren angeordnet ist, erfolgt bevorzugt durch ein Salzbad (vergleiche EP 0 448 000 B1). Als Alternative zum Röhrenreaktor (8) ist der Einsatz eines Wirbelschicht-Reaktors mit indirekter Kühlung des Wirbelbettes aus Katalysator-Granulat möglich.

Im Reaktor (8) liegen die Temperaturen im Katalysatorbereich bei 280 bis 570°C und vorzugsweise bei mindestens 300°C. Ein Produktgemisch, das hier als "erstes Produktgemisch" bezeichnet wird, verläßt den Reaktor (8) durch die Leitung (20), wird zunächst im Wärmeaustauscher (10) gekühlt, strömt dann durch die Leitung (21) zum zweiten Wärmeaustauscher (2) zur weiteren Kühlung und tritt dann durch die Leitung (22) zusammen mit dem Gemisch der Leitung (23) in die Trenneinrichtung (24) ein. Die Trenneinrichtung ist, wie oben erwähnt, in an sich bekannter Weise ausgestaltet. Man zieht aus ihr durch die Leitung (25) ein zweites Produktgemisch ab, welches hauptsächlich aus den erwünschten  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefinen besteht und üblicherweise einen Propylen-Gehalt von mindestens 40 Gew.-% aufweist. Eine wasserhaltige Fraktion zieht man in der Leitung (26) ab, und eine gasförmige Fraktion wird in der Leitung (27) aus dem Verfahren entfernt. Es kann ferner zweckmäßig sein, in der Trenneinrichtung einen an  $C_4$ -Olefinen reichen Partialstrom (28a) zu erzeugen. Diesen Partialstrom kann man getrennt abführen oder aber ganz oder teilweise durch die gestrichelte Leitung (28b) dem Strom der Leitung (28) zumischen.

In der Trenneinrichtung (24) fällt ein  $C_{5+}$ -Strom an, der vor allem aus Benzinkohlenwasserstoffen besteht

und den man in der Leitung (28) abführt. Diesem Strom mischt man in der Leitung (29) in dosierter Menge Wasser zu und führt das Gemisch durch einen geheizten Erhitzer (30), um es dann in der Leitung (31) mit einer Temperatur von 380 bis 700°C und vorzugsweise 400 bis 600°C in den zweiten Reaktor (32) zu leiten. Dieser zweite Reaktor enthält z. B. die bereits beschriebene Schüttung aus einem körnigen, formselektiven Zeolith-Katalysator. Der Katalysator ist in der Lage, die herangeführten Olefine zu spalten und bevorzugt Moleküle mit 2,3 und 4 C-Atomen zu bilden. Auf diese Weise besteht der in der Leitung (34) abgezogene Strom, der hier als "drittes Produktgemisch" bezeichnet wird, vor allem aus Propylen, und der summierte Gehalt an Ethylen, Propylen und Butenisomeren beträgt mindestens 60 Gew.-% der olefinischen Bestandteile des in der Leitung (31) herangeführten Einsatzgemisches. Die Temperatur des dritten Produktgemisches ist üblicherweise 20 bis 80°C niedriger als die Temperatur des durch die Leitung (31) in den Reaktor (32) eintretenden Gemisches.

Die Umsetzung im Reaktor (32) erfolgt vorzugsweise adiabatisch, so daß die Temperatur des umzusetzenden Gemisches beim Durchströmen der Schüttung (33) sinkt. Dadurch ist die Temperatur in der Leitung (34) um 20 bis 80°C und zumeist 30 bis 50°C niedriger als die Eingangstemperatur in der Leitung (31). Im Reaktor (32) werden üblicherweise 80 bis 100 Gew.-% der Olefine umgesetzt, die im Gemisch der Leitung (31) herangeführt werden.

Im Kühler (35) wird das Gemisch der Leitung (34) auf Temperaturen von etwa 50 bis 100°C gekühlt, und dieses Gemisch wird dann durch die Leitung (23) in der bereits beschriebenen Weise zur Trenneinrichtung (24) geführt.

#### Beispiel:

Im Labormaßstab wird mit einer Apparatur gearbeitet, die prinzipiell der Zeichnung entspricht. Die folgenden Daten beziehen sich auf 1 kg Methanol, das mit 240°C in den Vorreaktor (4) eintritt. Der Reaktor (4) enthält einen Dehydratisierungskatalysator auf der Basis von Gamma-Aluminiumoxid, er wird pro kg mit 2 kg/h Methanol beaufschlagt. 67% des Methanols werden im Reaktor (4) zu Dimethylether und Wasser umgesetzt. Dem Gemisch der Leitung (7) gibt man 0,5 kg Wasserdampf zu und führt es mit einer Eintrittstemperatur von 440°C in den Röhrenreaktor (8). Eine Salzsäure dient im Reaktor (8) als Kühlfülligkeit, der Katalysator ist der in EP 0 448 000 B1 beschriebene Zeolith vom Pentasil-Typ mit einem Alkaligehalt von 100 ppm und einem ZnO- und CdO-Gehalt von jeweils 0,05 Gew.-%, die BET-Oberfläche beträgt 400 m<sup>2</sup>/g und des Porenvolumens 0,5 cm<sup>3</sup>/g. Der Druck am Reaktor-Eintritt ist auf 0,5 bar und die Temperatur des Kühlmittels ist auf 440°C eingestellt. Pro kg Katalysator und pro Stunde werden dem Reaktor (8) 1,5 kg Gemisch aus der Lei-

tung (12) zugeführt.

Die Trenneinrichtung (24) ist als üblicher 3-Phasen-Abscheider ausgeführt, man erhält ein wässriges Kondensat, eine flüssige organische Phase und eine Gasphase. Das Kondensat, das in einer Menge von 1,06 kg anfällt, enthält nur sehr geringe Mengen an Alkoholen und Ketonen, der Methanolumsatz ist größer als 99,9%. Die flüssige Phase und die Gasphase wiegen zusammen 0,44 kg, zusammengenommen bestehen sie aus

C <sub>1</sub> - C <sub>4</sub> - Paraffine	5,1 Gew.-%
Ethylen	6,8 Gew.-%
Propylen	44,4 Gew.-%
Butenisomere	23,9 Gew.-%
Benzin	19,8 Gew.-%

Die Gasphase wird auf 1,3 bar komprimiert und die dabei gebildete Flüssigkeit mit dem Benzin gemischt. Man erhält so 112 g Benzinfraction (C<sub>5+</sub>) mit folgender Zusammensetzung:

C <sub>5+</sub> - Paraffine	35,1 Gew.-%
Naphthene	6,9 Gew.-%
Aromaten	8,0 Gew.-%
Butene	13,4 Gew.-%
Pentene	21,5 Gew.-%
Hexene	10,1 Gew.-%
Heptene	5,0 Gew.-%

Dieses C<sub>5+</sub>-Gemisch wird verdampft, mit 166 g Wasser versetzt und auf 500°C erhitzt in einen Schachtreaktor (32) geleitet. Der Schachtreaktor enthält den gleichen Katalysator wie der Reaktor (8), der Druck am Austritt des Reaktors (32) wird auf 1,3 bar eingestellt. Pro kg Katalysator werden 1,5 kg/h C<sub>5+</sub>-Gemisch über den Katalysator geleitet. Die Temperatur des in der Leitung (34) abgezogenen Gemisches beträgt 468°C, der organische Anteil dieses Gemisches besteht aus

Ethylen	5,6 Gew.-%
Propylen	20,1 Gew.-%
Butene	11,5 Gew.-%
Brenngas (C <sub>4</sub> )	5,1 Gew.-%

(fortgesetzt)

Benzin (C<sub>5+</sub>)

57,7 Gew.%

## Patentansprüche

6

1. Verfahren zum Erzeugen von niederen Olefinen mit 2 und 3 C-Atomen im Molekül durch Umsetzen eines Methanol- und/oder Dimethyletherdampf und Wasserdampf enthaltenden Reaktionsgemisches in einem ersten Reaktor an einem ersten formselektiven Katalysator bei Temperaturen im Katalysatorbereich von 280 bis 570°C und einem Druck im Katalysatorbereich von 0,1 bis 1 bar, wobei man aus dem ersten Reaktor ein C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine und Benzinkohlenwasserstoffe (C<sub>5+</sub>) enthaltendes erstes Produktgemisch abzieht, welches gekühlt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man das gekühlte erste Produktgemisch durch eine Trenneinrichtung führt und ein zweites, Ethylen und Propylen enthaltendes Produktgemisch abzieht und getrennt davon einen an den Benzinkohlenwasserstoffen reichen C<sub>5+</sub>-Strom erhält, daß man den C<sub>5+</sub>-Strom verdampft und mit Wasserdampf mischt, wobei man ein Gewichtsverhältnis H<sub>2</sub>O : Kohlenwasserstoffe von 0,5 : 1 bis 3 : 1 einstellt, daß man das wasserdampfhaltige Gemisch als Einsatzgemisch mit einer Eingangstemperatur von 380 bis 700°C in einen zweiten Reaktor leitet, der einen zweiten formselektiven Katalysator enthält, daß man aus dem zweiten Reaktor ein drittes Produktgemisch abzieht, dessen summierter Gehalt an Propylen und Butenisomeren mindestens 50 Gew.-% der olefinischen Bestandteile des dem zweiten Reaktor zugeführten Einsatzgemisches beträgt, und daß man das dritte Produktgemisch kühlt und mindestens teilweise in die Trenneinrichtung führt.
 

10  
15  
20  
25  
30  
35
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Trenneinrichtung einen C<sub>4</sub>-Olefine enthaltenden Partialstrom abtrennt.
 

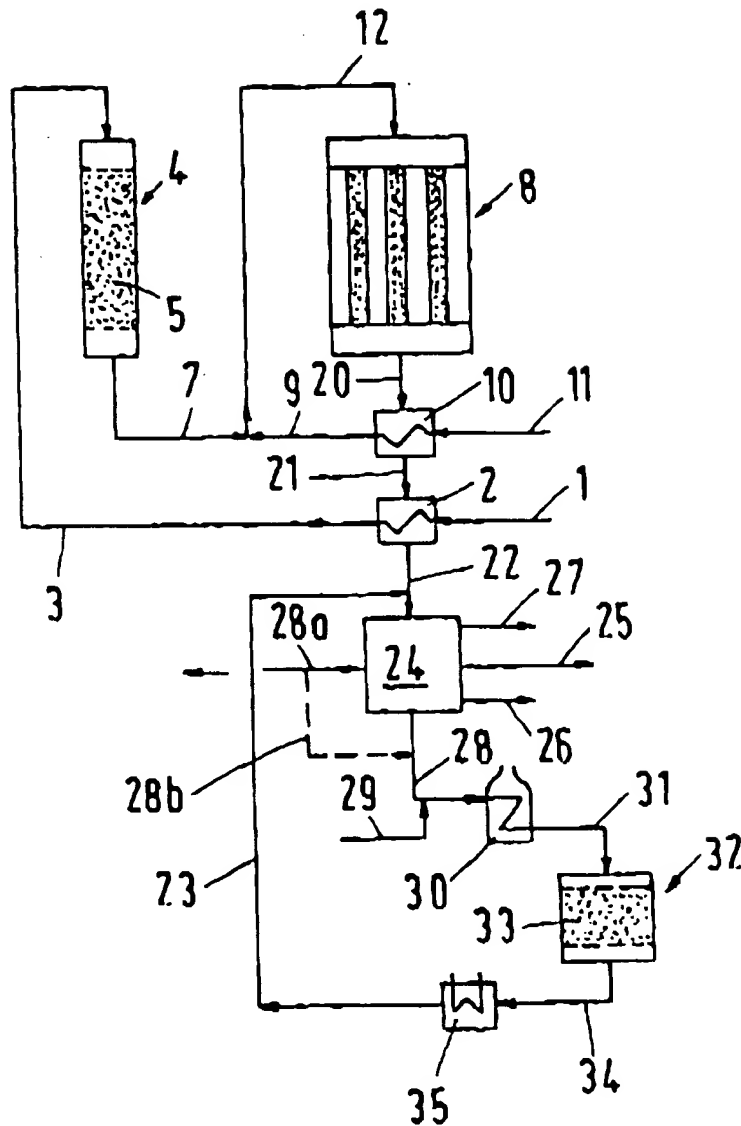
40
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Reaktor ein Röhrenreaktor ist.
 

45
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß man im zweiten Reaktor bei einem Druck von 0,2 bis 3 bar arbeitet.
 

50
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß das dem ersten Reaktor zugeführte Reaktionsgemisch ein Gewichtsverhältnis Wasser/Methanol oder Wasser/Methanolaquivalente von 0,1 : 1 bis 1,5 : 1 aufweist.
 

55

EP 0 882 692 A1



EP 0 882 692 A1



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 98 10 8843

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 074 075 A (BASF AG) 16. März 1983 * Seite 3 - Seite 4 *	1	C07C1/20
A, D	EP 0 448 000 A (SÜD-CHEMIE AG ;METALLGESELLSCHAFT AG) 25. September 1991 * Ansprüche *	1	
A	EP 0 090 232 A (BASF AG) 5. Oktober 1983 * Ansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25. August 1998	Prüfer Van Geyt, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übernehmendes Dokument	

EPO FORM 1500 (03.92) (Pkt. 03.02)

**European Patent Application EP 0 882 692 A1**

**Process for the Production of Ethylene, Propylene and  
Optionally Also Butene Isomers from  
Methanol and/or Dimethyl Ether**

**C. Higman et al. (to Metallgesellschaft Aktiengesellschaft)**

---

Translated by  
Robert Saxon.  
February 4, 1999



## EUROPEAN PATENT OFFICE

## EUROPEAN PATENT APPLICATION

Publication No. 0 882 692 A1

Application No.: 98106843.8

Internat. Class.<sup>6</sup>

C07C 1/20

Filing date: May 15, 1998

-----  
Publication date of the application:

Dec. 09, 1998, Patent Gazette 1998/50

Priority: June 4, 1997 DE 19723353

Convention countries named: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT  
LI LU MC NL PT SE

Extension countries named: AL LT LV MK RO SI

Applicant: Metallgesellschaft Aktiengesellschaft  
60325 Frankfurt am Main, GermanyInventors: Christopher Higman, 65824 Schwalbach  
Peter König, 60439 Frankfurt am Main  
Friedrich-Wilhelm Möller, 61381 Friedrichsdorf  
Hans-Dieter Holtmann, 59199 Boenen  
Ulrich Koss, 64291 Darmstadt  
all addresses in Germany

**Process for the Production of Ethylene, Propylene and  
Optionally Also Butene Isomers from  
Methanol and/or Dimethyl Ether**

A reaction mixture which contains methanol and/or dimethyl ether vapor and water vapor is reacted in a first reactor on a first shape-selective catalyst at temperatures in the range of 280 to 570°C and a pressure in the range of 0.1 to 1 bar. A first product mixture is obtained, which is passed through a separation device, where a second product mixture containing ethylene and propylene is drawn off, and separately from this, a C<sub>5</sub> stream is obtained which is rich in gasoline hydrocarbons. The C<sub>5</sub> stream is vaporized and mixed with water vapor, so as to obtain a weight ratio of H<sub>2</sub>O:hydrocarbons equal to 0.5:1 to 3:1. The mixture containing water vapor, with an intake temperature of 380

2

to 700°C, is passed as a feed mixture into a second reactor, which contains a second shape-selective catalyst. There is drawn from the second reactor a third product mixture, whose total content of propylene and butene isomers amounts to at least 50 wt. % of the olefinic components of the mixture passed into the second reactor. The third product mixture is cooled and at least partially fed to the separation device.

### Description

The invention relates to a process for the production of lower olefins with 2 or 3 C atoms in the molecule, by reaction of a reaction mixture which contains methanol and/or dimethyl ether vapor and water vapor, in a first reactor on a first shape-selective catalyst at temperatures in the range of 280 to 570°C and a pressure in the catalyst region of 0.1 to 1 bar, where a first product mixture containing C<sub>2</sub> to C<sub>4</sub> olefins and gasoline hydrocarbons (C<sub>5</sub>+) is drawn off, which mixture is cooled.

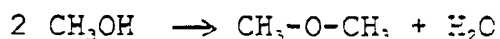
Such a process is known from EP 0 448 000 B1. Here, in a first reactor, which is arranged as a tube reactor, an olefin mixture with at least 5 wt. % ethylene, at least 35 wt. % propylene and at most 30 wt. % butylene, based on the total weight of hydrocarbons, is produced. The object of the invention is to achieve a considerable increase in the yield of ethylene and propylene and optionally also butene isomers, and to do so in an economical manner.

In accordance with the invention, the object is achieved, in the process stated at the outset, in that the cooled first product mixture is passed through a separation device and a second product mixture, containing ethylene and propylene, is drawn off, and separately from this, a C<sub>5</sub>+ stream is obtained which is rich in gasoline hydrocarbons; the C<sub>5</sub>+ stream is vaporized and mixed with water vapor, so as to obtain a weight ratio of H<sub>2</sub>O:hydrocarbons equal to 0.5:1 to 3:1; the mixture containing water vapor, with an intake temperature of 380 to 700°C, is passed as a feed mixture into a second reactor, which contains a second shape-selective catalyst; there is drawn from the second reactor a third product mixture, whose total content of propylene and butene isomers amounts to at least 50 wt. % of the olefinic components of the mixture passed into the second reactor; and the third product mixture is cooled and at least partially fed to the separation

device.

Optionally, care may be taken in the separation device that the second product mixture contains, in addition, butene isomers ( $C_4$ ), or that it is more or less free of them. The butene isomers separated separately can, on the one hand, be utilized as an additional product or on the other hand, be further processed together with the  $C_5$  stream.

The reaction in the first reactor, which is arranged as a tube reactor, is described in detail e.g. in EP 0 448 000 B1. Here one starts with methanol, or with dimethyl ether, where the reaction mixture fed into the tube reactor usually has a weight ratio of water/methanol or water/methanol equivalents of 0.1:1 to 1.5:1. A "methanol equivalent" corresponds to one-half mole of dimethyl ether (DME), in accordance with the equation



The water formed in accordance with the above equation is not taken into account in the above-stated weight ratio in the reaction mixture. The ratio between methanol vapor and dimethyl ether vapor can vary within wide limits, i.e. in the extreme case 100% methanol or 100% DME can be fed into the tube reactor together with water vapor. It can be advantageous to convert methanol partly or completely to DME first, in a pre-reactor on an acidic catalyst, as a result of which the heat of the reaction in the tube reactor is lower than when a high proportion of methanol is used.

Instead of the tube reactor, a fluidized bed reactor can also be used as the first reactor; here the fluidized bed is provided with cooling elements for the indirect cooling of the granular first catalyst. The reaction mixture serves here for fluidizing the catalyst. The fluidized bed can be arranged as a stationary or as a circulating fluidized bed.

A zeolite catalyst suitable for the reaction in the first reactor is likewise described in EP 0 448 000 B1. This refers to a proton-containing catalyst of the Pentasil type, with an alkali

content of less than 380 ppm and preferably less than 200 ppm. This catalyst has a ZnO content of less than 0.1 wt. %, a CdO content of less than 0.1 wt. %, a BET surface area of 300 to 600 m<sup>2</sup>/g, and a pore volume (determined by mercury porosimetry) of 0.3 to 0.6 cm<sup>3</sup>/g. Preferably, the pressure in the region of this catalyst is at most 0.9 bar, and preferably in the range of 0.2 to 0.7 bar. Suitable catalysts for the first reactor are, in addition, so-called SAPO catalysts, as described e.g. in US-A-4,524,235 and EP-A-0 142 156. SAPO catalysts are shape-selective. Their principle constituents are silicon, aluminum and phosphorus. Furthermore, silicalite catalysts, which are described e.g. in US-A-4,061,724, are suitable for the first reactor.

For the second reactor, the above-described zeolite, SAPO and silicalite catalysts are suitable.

The mixture coming from the first reactor, which is designated here as the first product mixture, contains C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefins, and along with them, especially, saturated hydrocarbons (C<sub>5</sub>+) as well as further components in smaller amounts, such as aromatics and naphthenes. Together with the recycled third product mixture which comes out of the second reactor, the cooled first product mixture is passed through a separation device. The separation device can operate in a manner known of itself, either by distillation, adsorption, thermally or by means of membranes. These known procedural measures can also be used in combination, for gaseous separation or gas-liquid separation. There is next drawn from the separation device a second product mixture which contains ethylene and propylene; optionally, it can also contain butene isomers.

The separation device further yields a C<sub>5</sub> stream rich in gasoline hydrocarbons, which is fed in gaseous form, mixed with water vapor, into the second reactor. Here care is taken to provide a weight ratio of H<sub>2</sub>O:hydrocarbons of 0.5:1 to 3:1 and a temperature at the entrance to the second reactor of 380 to 700°C and preferably 400 to 600°C.

It is further possible to arrange the separation device in such a way that one obtains a partial stream containing  $C_4$  olefins, which is drawn off as an additional product stream, or else is fed totally or partially, together with the  $C_{5+}$  stream, into the second reactor. This partial stream can contain not only  $C_4$  olefins but also a certain proportion of  $C_3$  olefins and possibly also  $C_2$  olefins.

The second reactor contains e.g. a filling of granular, shape-selective zeolite catalyst, where the zeolite is of the Pentasil type and has an Si/Al atomic ratio of 10:1 to 200:1. Variants of such a catalyst are described in EP-B-0 359 354 in Examples 1 to 5. The particle sizes of the catalyst usually lie in the range of 1 to 8 mm. It is important for the zeolite of the Pentasil type that the primary crystallites of the aluminosilicate have a narrow particle size distribution, with diameters in the range of 0.1 to 0.9  $\mu\text{m}$ . The BET surface area of the catalyst usually lies in the range of 300 to 600  $\text{m}^2/\text{g}$ , and the pore volume (by mercury porosimetry) amounts to about 0.3 to 0.8  $\text{cm}^3/\text{g}$ . As the binder to hold the primary crystallites together, aluminum oxide hydrate is preferably used. As already mentioned, SAPO or silicalite catalysts can also be used instead of this in the second reactor.

It is preferable that the second reactor be operated at a pressure of 0.2 to 3 bar and usually at 0.6 to 1.5 bar. It can be further recommended that care be taken to admit into the second reactor a mixture which is as free as possible of components which have triple C-C bonds or conjugated double bonds, since they can lead to deposition of carbon and thus to premature deactivation of the catalyst.

Possible embodiments of the process are explained with the aid of the drawing. The drawing shows a flow schematic of the process.

Methanol is fed in through pipe (1), heated in heat exchanger (2) to temperatures of about 250 to 300°C, and thus vaporized. The methanol vapor is conveyed in pipe (3) to a pre-reactor (4) which

contains a filling (5) of a granular dehydrogenation catalyst. As the catalyst, e.g. aluminum oxide can be used, as described in U.S. Patent 4,058,576. In pre-reactor (4), a portion of the methanol is converted to DME and water; the resulting mixture is drawn off via pipe (7). By the conversion in pre-reactor (4), the heat generation in the subsequent tube reactor (8) is diminished. Therefore pre-reactor (4) is not necessary in all cases.

A metered quantity of water vapor is added to the mixture in pipe (7) through pipe (9); this water vapor comes from heat exchanger (10). Cooling water for the production of the water vapor is admitted to heat exchanger (10) via pipe (11). A mixture of methanol, DME and water vapor is added to tube reactor (8) through pipe (12); the temperature of this mixture lies in the range of about 250 to 450°C. The mixture in pipe (12) has a water/methanol equivalent weight ratio of 0.1:1 to 1.5:1, and preferably 0.2:1 to 1:1; here one mole DME = 2 moles methanol equivalent. The catalyst in tube reactor (8) is arranged in numerous tubes, which usually have a length of 1 to 5 m and an inside diameter of 20 to 50 mm. It is recommended, for the conversion of methanol and DME to the desired lower olefins, that on the one hand there be good cooling of the catalyst and that on the other hand the pressure in the catalyst region be sub-atmospheric, from 0.1 to 0.9 bar, and preferably 0.2 to 0.7 bar. The indirect cooling of the catalyst which is arranged in the tubes is preferably brought about by means of a salt bath (see EP 0 448 000 B1). As an alternative to tube reactor (8), it is possible to use a fluidized bed reactor with indirect cooling of the fluidized bed made of catalyst granules.

In reactor (8), the temperature in the catalyst region is 280 to 570°C, and preferably at least 300°C. A product mixture, which is denoted here as the "first product mixture," leaves reactor (8) through pipe (20), is first cooled in heat exchanger (10), then flows through pipe (21) to the second heat exchanger (2) for

further cooling, and then enters separation device (24) through pipe (22) together with the mixture in pipe (23). As mentioned above, the separation device is arranged in a manner which is known of itself. A second product mixture is withdrawn from it through pipe (25); this second mixture consists chiefly of the desired  $C_2$  to  $C_4$  olefins and usually has a propylene content of at least 40 wt. %. A water-containing fraction is withdrawn via pipe (26), and a gaseous fraction is removed from the process via pipe (27). It can be further appropriate to produce a partial stream (28a), rich in  $C_4$  olefins, in the separation device. This partial stream can be drawn off separately, or else totally or partially admixed, through pipe (28b) shown as a dashed line, into the stream of pipe (28).

In separating device (24), a  $C_5$  stream is produced which consists principally of gasoline hydrocarbons, and is drawn off via pipe (28). Water is mixed in metered quantities into this stream in pipe (29), and the mixture is conveyed through a fire-heated heater, so as then to convey it in pipe (31), at a temperature of 380 to 700°C, and preferably 400 to 600°C, into the second reactor (32). This second reactor contains e.g. the filling of granular, shape-selective zeolite catalyst already described. The catalyst is capable of cleaving the admitted olefins, and preferably of forming molecules with 2, 3 and 4 C atoms. In this way, the stream drawn off in pipe (34), which is denoted here as "third product mixture," consists principally of propylene, and the total content of ethylene, propylene and butene isomers amounts to at least 60 wt. % of the olefinic components of the charge mixture introduced via pipe (31). The temperature of the third product mixture is usually 20 to 80°C lower than the temperature of the mixture entering reactor (32) via pipe (31).

The reaction in reactor (32) is preferably carried out adiabatically, so that the temperature of the mixture to be reacted falls during its passage through filling (33). Thus the



temperature in pipe (34) is lower by 20 to 60°C, and usually 30 to 50°C, than the entrance temperature in pipe (31). Usually, 80 to 100 wt. % of the olefins introduced in the mixture in pipe (31) are converted in reactor (32).

In cooler (35), the mixture in pipe (34) is cooled to temperatures of about 50 to 100°C, and this mixture is then conveyed, in the manner already described, through pipe (23) into separation device (24).

Example:

An apparatus is used, on a laboratory scale, which corresponds in principle to the drawing. The following data relate to 1 kg methanol, which enters pre-reactor (4) at 240°C. Reactor (4) contains a dehydrogenation catalyst based on gamma aluminum oxide. It is fed at a rate of 2 kg of methanol per hour for each kg of catalyst. 67% of the methanol is converted in reactor (4) to dimethyl ether and water. 0.5 kg water vapor is added to the mixture in pipe (7). The resulting mixture is fed, at an entrance temperature of 440°C, into tube reactor (8). A molten salt serves in reactor (8) as the cooling fluid; the catalyst is the zeolite of the Pentasil type described in EP 0 448 000 B1, having an alkali content of 100 ppm and a ZnO and CdO content each of 0.05 wt. %. The BET surface area amounts to 400 m<sup>2</sup>/g, and the pore volume 0.5 cm<sup>3</sup>/g. The pressure at the entrance to the reactor is adjusted to 0.5 bar and the temperature of the coolant is adjusted to 440°C. Per kg catalyst and per hour, 1.5 kg of mixture from pipe (12) is admitted to reactor (8).

Separation device (24) is constructed as a usual three-phase decanter. An aqueous condensate, a liquid organic phase and a gaseous phase are obtained. The condensate, which is produced in a quantity of 1.05 kg, contains only very small quantities of alcohols and ketones; the conversion of methanol is greater than 99.9%. The liquid phase and the gas phase together weigh 0.44 kg.

10

In total they consist of:

C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> paraffins	5.1 wt. %
ethylene	6.8 wt. %
propylene	44.4 wt. %
butene isomers	23.9 wt. %
gasoline	19.8 wt. %

The gas phase is compressed to 1.3 bar and the liquid thus formed is mixed with the gasoline. In this way there is obtained 112 g of a gasoline fraction (C<sub>5+</sub>) with the following composition:

C <sub>5+</sub> paraffins	35.1 wt. %
naphthenes	6.9 wt. %
aromatics	8.0 wt. %
butenes	13.4 wt. %
pentenes	21.5 wt. %
hexenes	10.1 wt. %
heptenes	5.0 wt. %

This C<sub>5+</sub> mixture is vaporized, treated with 186 g water and, heated to 500°C, fed into a shaft reactor. The shaft reactor contains the same catalyst as reactor (8); the pressure at the exit of reactor (32) is adjusted to 1.3 bar. Per kg catalyst, 1.5 kg/h of C<sub>5+</sub> mixture is passed through the catalyst. The temperature of the mixture drawn off in pipe (34) is 458°C. The organic portion of this mixture consists of:

ethylene	5.6 wt. %
propylene	20.1 wt. %
butenes	11.5 wt. %
fuel gas (C <sub>1</sub> )	5.1 wt. %
gasoline (C <sub>5+</sub> )	57.7 wt. %

## Claims

1. Process for the production of lower olefins with 2 and 3 C atoms in the molecule by reaction of a reaction mixture containing vapor of methanol and/or dimethyl ether vapor and water vapor in a first reactor on a first shape-selective catalyst at temperatures in the catalyst region of 280 to 570°C and a pressure in the catalyst region of 0.1 to 1 bar, in which a first product mixture, which contains C<sub>2</sub> to C<sub>4</sub> olefins and gasoline hydrocarbons

11

(C<sub>5+</sub>), is obtained, drawn off, and is cooled,

characterized by the fact that the cooled first product mixture is passed through a separation device, and a second product mixture containing ethylene and propylene is drawn off, and separately from this, a C<sub>5</sub> stream is obtained which is rich in gasoline hydrocarbons; that the C<sub>5</sub> stream is vaporized and mixed with water vapor, where the weight ratio of H<sub>2</sub>O:hydrocarbons is adjusted to be equal to 0.5:1 to 3:1; that the mixture containing water vapor, with an intake temperature of 380 to 700°C, is passed as a feed mixture into a second reactor, which contains a second shape-selective catalyst; that there is drawn from the second reactor a third product mixture, whose total content of propylene and butene isomers amounts to at least 50 wt. % of the olefinic components of the mixture passed into the second reactor; and that the third product mixture is cooled and at least partially fed to the separation device.

2. Process in accordance with Claim 1, characterized by the fact that a partial stream containing C<sub>4</sub> olefins is separated in the separation device.

3. Process in accordance with Claim 1 or 2, characterized by the fact that the first reactor is a tube reactor.

4. Process in accordance with Claim 1 or one of the following claims, characterized by the fact that the second reactor is operated at a pressure of 0.2 to 3 bar.

5. Process in accordance with Claim 1 or one of the following claims, characterized by the fact that the reaction mixture fed to the first reactor has a weight ratio of water/methanol or water/methanol equivalent equal to 0.1:1 to 1.5:1.

[drawing attached]

12

## EUROPEAN PATENT OFFICE - EUROPEAN SEARCH REPORT

Application No. EP 98 10 8843

<u>Pertinent Documents</u>			Classification of Application (Int. Cl. 6)
<u>Cate- gory</u>	<u>Designation of documents, indicating the significant parts, where necessary</u>	<u>Relates to Claim</u>	
X	EP 0 074 075 A (BASF AG) March 16, 1983 * Page 3 - Page 4 *	1	C07C 1/20
---			
A,D	EP 0 448 000 A (SUD-CHEMIE AG; METALLGESCHAFT AG) Sept. 25, 1991 * Claims *		
A	EP 0 090 232 A (BASF AG) October 5, 1983 * Claims *		

AREAS SEARCHED  
(Int. Cl. 6)

C07C

The present search report was conducted for all patent claims.

Search location	Date of search completion	Searcher
THE HAGUE	AUGUST 25, 1998	J. VAN GEYT

Category of documents cited [only those used are translated]:

A Technical background  
D Indicative disclosure  
X Of particular importance taken by itself

[Patent entitled process for preparation o low-molecular-weight  
olefins]